



TITLE:

# ガラスの光化学反応性の解明 - 電子、振動構造からのアプローチ -

AUTHOR(S):

横尾, 俊信

---

CITATION:

横尾, 俊信. ガラスの光化学反応性の解明 - 電子、振動構造からのアプローチ -. 2006

ISSUE DATE:

2006-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/85214>

RIGHT:

p.14-90は学術雑誌掲載論文の抜き刷り、出版社に著作権許諾が得られていないため未掲載。

---

# ガラスの光化学反応性の解明

## － 電子、振動構造からのアプローチ －

---

(課題番号 : 13305061)

平成 13 年度～平成 16 年度科学研究費補助金 (基盤研究(A)(2)) 研究成果報告書

平成 18 年 3 月



研究代表者

横尾俊信

(京都大学化学研究所)

平成 13 年度～平成 16 年度科学研究費補助金

基盤研究(A)(2)研究成果報告書

本報告書は平成 13-16 年度科学研究費補助金基盤研究(A)(2)により行った研究成果について記したものである。

(1) 研究課題 (課題番号)

ガラスの光化学反応性の解明 — 電子、振動構造からのアプローチ —

(課題番号 : 13305061)

(2) 研究代表者

横尾俊信

(3) 研究組織

平成 13 年度	横尾 俊信	化学研究所・教授
	内野 隆司	化学研究所・助教授
	高橋 雅英	化学研究所・助手
	姫井裕助	化学研究所・助手
平成 14 年度	横尾 俊信	化学研究所・教授
	高橋 雅英	化学研究所・助手
	島田 良子	化学研究所・助手
平成 15 年度	横尾 俊信	化学研究所・教授
	高橋 雅英	化学研究所・助教授
	島田 良子	化学研究所・助手
平成 16 年度	横尾 俊信	化学研究所・教授
	高橋 雅英	化学研究所・助教授

(4) 交付決定額(配分額)

(金額単位:千円)

	直接経費	間接経費	合計
平成 13 年度	17,900	0	17,900
平成 13 年度	12,700	0	12,700
平成 14 年度	9,100	0	9,100
平成 16 年度	2,500	750	3,250
総計	42,200	750	42,950

研究発表

学会誌等

- [1] 高橋雅英、新居田治樹、横尾俊信、「無水酸－塩基反応を用いた有機無機ハイブリッドガラスの作製」ニューガラス, 2002 年, 8 ページ.
- [2] Niida, H, Takahashi, M, Uchino, T, Yoko, T, "Spontaneous reduction of europium ions below 250°C in organic-inorganic hybrid low-melting phosphite glasses", *J. Mater. Res. (Communications)*, **18**, 1-3 (2002).
- [3] Niida, H, Takahashi, M, Uchino, T, Yoko, T, "Preparation and structure of organic-inorganic hybrid precursors for new type low-melting glasses", *J. Non-Cryst. Solids*, **306**, 292-299 (2002).
- [4] Niida, H, Tokuda, Y., Takahashi, M, Uchino, T, Yoko, T, "Structure of organic-inorganic hybrid low-melting glasses from  $^{29}\text{Si}$  NMR and ab initio molecular orbital calculations", *J. Non-Cryst. Solids*, **311**, 145-153 (2002).
- [5] Takahashi, M., Ichii, K., Tokuda, Y., Uchino, T., Nishii, J., Fujiwara, T. and Yoko, T., "Photochemical reaction of  $\text{Ge}^{2+}$  in germanosilicate glasses under intense near-UV laser excitation", *J. Appl. Phys.*, **92**, 3442-3446 (2002).
- [6] Uchino T, Takahashi M, Ichii K, Yoko T: "Microscopic model of photoinduced and pressure-induced UV spectral changes in germanosilicate glass", *Phys Rev B* **65** (17), 722021-4, (2002).
- [7] Takahashi, M., Uchino, T. and Yoko, T., "Correlation between macro- and micro-structural changes in  $\text{Ge}:\text{SiO}_2$  and  $\text{SiO}_2$  glasses under intense uv irradiations", *J. Am. Ceram. Soc.* **85**(5), 1089-92 (2002).
- [8] Zhao GL, Han GR, Takahashi M, Yoko T, Photoelectrochemical properties of sol-gel-derived  $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$  solid solution film photoelectrodes *Thin Solid Films* **410**(1-2), 14-20 (2002)
- [9] Juodkazis S, Matsuo S, Misawa H, Mizeikis V, Marcinkevicius A, Sun HB, Tokuda Y, Takahashi M, Yoko T, Nishii J, "Application of femtosecond laser pulses for microfabrication of transparent media", *Applied Surface Science*, **197**, 705-709 (2002)

- [10] Niida, H, Takahashi, M, Uchino, T, Yoko, T, "Preparation and structure of organic-inorganic hybrid low-melting phosphite glasses from phosphonic acid  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ", *J. Mater. Res.*, 1081-1086 (2003)
- [11] Niida, H, Takahashi, M, Uchino, T, Yoko, T, "Preparation of organic-inorganic hybrid precursors  $\text{O}=\text{P}(\text{OSiMe}_3)_x(\text{OH})_{3-x}$  for low-melting glasses", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **111**(3), 171-175 (2003).
- [12] Takahashi, M, Niida, H, Tokuda, Y, Yoko, T, "Organic-inorganic hybrid phosphite low-melting glasses for photonics application", *J. Non-Cryst. Solids*, **326&327**, 524-528 (2003).
- [13] Fujiwara, T., Sawada, T., Benino, Y, Komatsu, T., Takahashi, M., Yoko, T, and Nishii, J., "Direct observation of second-harmonic generation from crystalline particles in Ge-doped  $\text{SiO}_2$  glass films", *Optics Express*, **11**, 1598-1606 (2003)
- [14] Uchino, T., Sakoh, A., Azuma, M., Kohara, S., Takahashi, M., Takano, M., and Yoko, T., "Anelastic compression of nano-meter-sized silica particles under high pressure: a high-energy x-ray diffraction measurement", *Phys. Rev. B* **67**, 092202-1-4 (2003).
- [15] Takahashi, M., Sakoh, A., Ichii, K., Tokuda, T., Yoko, T. and, Nishii, J., "Photosensitive  $\text{GeO}_2$ - $\text{SiO}_2$  films for ultraviolet laser writing of channel waveguides and Bragg gratings", *Appl. Opt.*, 42(42), 4594-98 (2003).
- [16] Nishii, J., Kintaka, K., Nishiyama, H., and Takahashi, M., "Photosensitive and athermal glasses for optical channel waveguides", *J. Non-Cryst. Solids*, **326&327**, 464-471 (2003).
- [17] Fujiwara T., Sawada T., Honma T., Benino Y., Komatsu T., Takahashi M., Yoko T., and Nishii J., "Origin of intrinsic second-harmonic generation in crystallized  $\text{GeO}_2$ - $\text{SiO}_2$  glass films", *Jpn. J. Appl. Phys.* (regular paper) 42 (12), 7326-7330. (2003).
- [18] Takahashi, M., Tsukigi, K., Enkhtuvshin, D., and Yoko, T., "Effective charge separation in  $\text{TiO}_2/\text{VO}_2/\text{TiO}_2$  multi-layered film electrodes prepared by a sputtering method", *J. Phys. Chem B.*, 107, 13455-13458 (2003).
- [19] Tokuda Y., Saito M., Takahashi M., Yamada K., Watanabe W., Itoh K. and Yoko T., "Waveguide formation in niobium tellurite glasses by pico- and femtosecond laser pulses" *J. Non-Cryst. Solids*, **326&327**, 472-475 (2003).
- [20] Sakoh, A., Takahashi, M., Yoko, T., Nishii, J., Nishiyama H., and Miyamoto, I., "Photochemical process of divalent germanium responsible for photorefractive index change in  $\text{GeO}_2$ - $\text{SiO}_2$  glasses", *Optics Express.*, 11(21), 2679-88 (2003)
- [21] Takahashi, M., Sakoh, A., Tokuda, Y., Yoko, T., Nishii, J., Nishiyama, H., and Miyamoto, I., Photochemical process of divalent germanium responsible for photorefractive index change in  $\text{GeO}_2$ - $\text{SiO}_2$  glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, 345&346, 323-327 (2004)
- [22] Taigo Takaishi, Masahide Takahashi, Jisun Jin, Takashi Uchino and Toshinobu Yoko, "Structural study on  $\text{PbO}$ - $\text{SiO}_2$  glasses by X-ray and neutron diffraction and  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR measurements", *J. Am. Ceram. Soc. J. Am. Ceram. Soc.*, 88[6], 1591-1596 (2005).
- [23] Mori, R., Takahashi, M., and Yoko, T., "2D spinodal phase separated  $\text{TiO}_2$  films prepared by sol-gel process and photocatalytic activity", *Mat. Res. Bull.*, 39, 2137-2143(2004)
- [24] Mori, R., Takahashi, M., and Yoko, T., "Photoelectrochemical and Photocatalytic

Properties of Multilayered TiO<sub>2</sub> Thin Films with a Spinodal Phase Separation Structure Prepared by a Sol-Gel Process" *J. Mat. Res.* 20(1), 121-127 (2005).

- [25] Enkhtuvshin Dorjpalam, Masahide Takahashi, Yomei Tokuda and Toshinobu Yoko, Controlling carrier density and its effect on I-V characteristics of the anatase -TiO<sub>2</sub> thin films prepared by a sputter deposition method, *Thin Solid Films*, 483(2005)147-151.
- [26] Hirokazu Masai, Masahide Takahashi, Yomei Tokuda, and Toshinobu Yoko, "Enhancement of polymerization reaction by diethyl ether- aqueous NaOH immiscible two phase liquid treatment of phenyl-modified polysiloxane glass", *J. Ceram. Soc. Jpn*, 113, 259-262 (2005)
- [27] Miyabe D, Takahashi M, Tokuda T., Yoko T., Uchino T., "Structure and formation of six-fold coordinated silicon in phosphosilicate glasses", *Phys. Rev. B* 71 (2005) 172202-1~4.
- [28] Mizuno M., Takahashi M, Takaishi T., and Yoko T. "Leaching of lead and connectivity of plumbate networks in lead silicate glasses", *J. Am. Ceram. Soc.* 88(10), 2908-2912 (2005).
- [29] Mori, R., Takahashi, M., and Yoko, T., "Domain Size Change of Spinodal Phase Separation Structure in the Sol-Gel Derived TiO<sub>2</sub> Thin Film" *J. Mat. Res.* 21(1), 270-275. (2006).
- [30] Masai H., Takahashi M., Tokuda Y., and Yoko T., Gel-melting method for preparation of organically-modified siloxane low-melting glasses, *J. Mat. Res.* 20[5], 1234-1241 (2005).
- [31] Mizuno M., Kakiuchida H., Takahashi M., Tokuda Y., and Yoko T., "Organic-inorganic hybrid low-melting glasses doped with optical active centers via non-aqueous acid-base reaction", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, 52, 775-780 (2005) (in Japanese)
- [32] Enkhtuvshin, D, Takahashi, M, and Yoko T., "Cr<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> thin film electrodes: Effects of the homogeneous- and the sectional-doping", *J. Electrochem. Soc.* accepted for publication
- [33] Kuniyoshi M., Takahashi M., Tokuda Y., and Yoko T., "Hydrolysis and polycondensation of acid-catalyzed Phenyltriethoxysilane (PhTES)", *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, accepted for publication.
- [34] Kang E. S., Takahashi M., Tokuda Y., Yoko T., nonhydrolytic, "Synthesis and characteristics of curable siloxane-based organic-inorganic hybrid materials modified with vinyl and isopropenoxy", *J. Mater. Res.*, accepted for publication.
- [35] Kakiuchida H, Takahashi M, Tokuda Y, Masai H, Kuniyoshi M and Yoko T, "Viscoelastic and structural properties of phenyl-modified polysiloxane system with a three-dimensional structure", *J. Phys. Chem. B*, accepted for publication.
- [36] Mizuno M., Takahashi M., Tokuda Y., Yoko T., Organic-inorganic hybrid material of phenyl-modified polysilicophosphate prepared through nonaqueous acid-base reaction, *Chem. Mat.*, accepted for publication.

口頭発表

- [1] Junji Nishii\*, Kenji Kintaka\*, Yasushi Kawamoto and Masahide Takahashi, "Athermal Optical Waveguide Filter Fabricated by Short Pulse Laser Irradiation", *Laser Precision*

Microfabrication, Osaka University, 27, May, 2002 (invited)

- [2] Masahide Takahashi, Haruki Niida, Yomei Tokuda, and Toshinobu Yoko, "Organic-inorganic hybrid phosphite low-melting glasses for photonics application", XIIIth International symposium on non-oxide glasses and new optical glasses, 9-12 Sep 2002, Pardubice University, Czech
- [3] ランダム系フォトエレクトロニクス研究会(応用物理学会)「材料研究活動の理想と現実 ～若手大学研究者の視点～」高橋雅英 (京都大学 化学研究所) 招待講演
- [4] Masahide Takahashi \*, Akifumi Sakoh, Kentaro Ichii, Yomei Tokuda, and Toshinobu Yoko Junji Nishii, "Photosensitive GeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> films for ultraviolet laser writing of channel waveguides and Bragg gratings" Glass & Optical Materials Division Fall Meeting, Radisson Hotel Green Tree, Pittsburgh, USA
- [5] 秋田陽介、島田良子、高橋雅英、横尾俊信、二重周期を持つ誘電体多層膜の光学特性、日本セラミックス協会第 15 回秋季シンポジウム、(2002 年 9 月 22-24 日、秋田)
- [6] 森良平、高橋雅英、横尾俊信、スピノーダル相分離構造を有するTiO<sub>2</sub>薄膜の作製と色素増感型太陽電池への応用、日本化学会第 82 秋季年会、(2002 年 9 月 25-28 日、大阪)
- [7] 佐光暁史、高橋雅英、横尾俊信、西井準治、GeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>系ガラスのフォトリフラクティブ効果に関する研究、ガラスおよびフォトニクス材料討論会 (2002 年 11 月 21-22 日、横浜)
- [8] 正井博和、高橋雅英、徳田陽明、横尾俊信、村田靖次郎、小松紘一、フラーレンをドーピングしたシロキサン骨格を有する低融点ガラスの作製と光物性、ガラスおよびフォトニクス材料討論会 (2002 年 11 月 21-22 日、横浜)
- [9] 宮部大亮、内野隆司、高橋雅英、横尾俊信、Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系ガラスの 6 配位ケイ素の局所構造とアルミナ添加効果、ガラスおよびフォトニクス材料討論会 (2002 年 11 月 21-22 日、横浜)
- [10] 水野めぐみ、高橋雅英、高石大吾、横尾俊信、鉛ケイ酸塩ガラスにおける鉛の局所構造、ガラスおよびフォトニクス材料討論会 (2002 年 11 月 21-22 日、横浜)
- [11] Preparation and optical properties of organic/inorganic hybrid low-melting glasses, Masai H, Takahashi M, Yoko T, India-Japan Information Technology Discussion-Meeting, 15 March, Spring meeting Ceramic Soc. Jpn., 26 March, XIIIth International symposium on non-oxide glasses and new optical glasses, 12 September, Meeting on Glass and Photonics Materials, 22 November.
- [12] Photocatalysis of TiO<sub>2</sub> thin film electrodes, Mori R, Takahashi M, Yoko T, Spring meeting Ceramic Soc. Jpn., 23 March, Autumn meeting Chem. Soc. Jpn., 25 September.
- [13] Photosensitive GeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> films for UV laser writing of waveguides, Sakoh A, Takahashi M, Nishii J (AIST), Yoko T, Spring meeting Jpn. Soc. Appl. Phys., 29 March, Laser Precision Microfabrication, 27 May, Glass and optical materials division fall meeting, ACerS, 15 September, Meeting on Glass and Photonics Materials, 21 November.
- [14] Structural analysis of glasses using high-resolution NMR and ab initio molecular orbital

- calculation method, Tokuda Y, Miyabe D, Mizuno M, Yoko T, Glass and optical materials division fall meeting, ACerS, 15 September, Meeting on Glass and Photonics Materials, 22 November.
- [15] Optical properties of dielectric multilayer structures with the dual-periodicity, Akita Y, Shimada R, Takahashi M, Yoko T, Fall meeting Ceramic Soc. Jpn., 22 September, International workshop on PECS4, 29 and 30 October.
  - [16] Waveguide formation in niobium tellurite glasses, Tokuda Y, Saito M, Takahashi M, Yoko T, XIIIth International symposium on non-oxide glasses and new optical glasses, 12 September.
  - [17] 徳田陽明、高橋雅英、横尾俊信、分子軌道法および MQMAS NMR によるケイ酸塩ガラスにおける Na の局所構造解析、第 41 回セラミックス基礎科学討論会、(2003 年 1 月 22-23 日、鹿児島)
  - [18] 島田良子、神田浩周、徳田陽明、高橋雅英、斎藤高志、東正樹、高野幹夫、横尾俊信、高圧下で作製した 1 次元反強磁性体  $(VO)_2P_2O_7$  の非線形光学特性、第 41 回セラミックス基礎科学討論会、(2003 年 1 月 22-23 日、鹿児島)
  - [19] 正井博和、高橋雅英、徳田陽明、島田良子、横尾俊信、村田理尚、村田靖次郎、小松紘一、シロキサン骨格を有する低融点ガラスにおけるフラーレンの分散特性、日本化学会第 83 春季年会、(2003 年 3 月 18-21 日、東京)
  - [20] 宮部大亮、高橋雅英、徳田陽明、横尾俊信、アルカリリン酸塩ガラス中における 6 配位ケイ素、アルミニウムの局所構造解析、日本化学会第 83 春季年会、(2003 年 3 月 18-21 日、東京)
  - [21] 徳田陽明、高橋雅英、横尾俊信、混合アルカリケイ酸塩ガラスにおける Na の局所構造、日本化学会第 83 春季年会、(2003 年 3 月 18-21 日、東京)
  - [22] 正井博和、高橋雅英、徳田陽明、横尾俊信、村田理尚、村田靖次郎、小松紘一、フラーレンをドーピングしたシロキサン骨格を有する低融点ガラスの作製と非線形光学特性、日本セラミックス協会 2003 年年会、(2003 年 3 月 22-24 日、東京)
  - [23] 高橋雅英、Ge 含有  $SiO_2$  ガラスの光活性化過程と光誘起屈折率変化、2003 年春季応用物理学関係連合講演会 (招待講演)、(2003 年 3 月 27-30 日、横浜)
  - [24] Photochemical Process of Divalent Germanium Responsible for Photorefractive Index Change in  $GeO_2$ - $SiO_2$  Glasses Takahashi M, Sakoh A, Nishii J and Yoko T, X International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids, Italy, 13-17 July
  - [25] Organic-Inorganic Hybrid Low-Melting Glasses Consisting of Siloxane Bonds, Masai H, Takahashi M, Tokuda Y, Shimada R and Yoko T, X International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids, Italy, 13-17 July
  - [26] Local Structure of Lead Silicate Glasses, Mizuno M, Takahashi M, Takaishi T, Tokuda Y, Yoko T, The 5th International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies Incorporating the 16th Fall Meeting of the Ceramic Society of Japan, 29 September - 2 October
  - [27] Photochemical Reactions Responsible for Photorefractive Index Change in Germanosilicate Glasses, Takahashi M, Sakoh A, Yoko T et al, Glass & Optical Materials Division Meeting, USA, 12-15 October
  - [28] Thermal and Viscoelastic Properties of Organically Modified Hybrid Low-Melting Glasses



- Consisting of Siloxane Framework Prepared by Sol-Gel Melting Method, Yoko T, Masai H, Mena B et al, Glass & Optical Materials Division Meeting, USA, 12-15 October
- [29] Na ENVIRONMENT IN SODIUM SILICATE GLASSES BY  $^{23}\text{Na}$  MQMAS NMR SPECTROSCOPY AND *ab INITIO* MO CALCULATION  
Tokuda Y., Takahashi M. and Yoko T., XX International Congress on Glass, Japan, 16Sep-1Oct
- [30] PHOTOCHEMICAL REACTIONS RESPONSIBLE FOR PHOTOREFRACTIVE INDEX CHANGE IN GERMANOSILICATE GLASSES  
Takahashi M., Tokuda Y, and YOKO T., XX International Congress on Glass, Japan, 16Sep-1Oct
- [31] ORGANIC-INORGANIC HYBRID LOW-MELTING GLASSES FOR PHOTONICS APPLICATIONS  
Takahashi M., Tokuda Y, and Yoko T., XX International Congress on Glass, Japan, 16Sep-1Oct
- [32] RELATIONSHIP BETWEEN VISCOELASTIC PROPERTIES AND STRUCTURE OF ORGANIC-INORGANIC HYBRID GLASS AND SUPERCOOLED LIQUID CONSISTING OF  $\text{R}_4\text{-mSiO}_m/2$  UNITS  
Kakiuchida H., Takahashi M., Masai H, Tokuda Y, and Yoko T., XX International Congress on Glass, Japan, 16Sep-1Oct
- [33] PREPARATION AND PROPERTIES OF ORGANIC-INORGANIC HYBRID LOW-MELTING GLASS FILMS  
Bouzid M, Takahashi M., Masai H, Tokuda Y, and Yoko T., XX International Congress on Glass, Japan, 16Sep-1Oct
- [34] REACTION OF PHOSPHORIC ACID AND CHLOROSILANE AS AN ACID-BASE PAIR FOR THE FORMATION OF ORGANIC-INORGANIC HYBRID LOW-MELTING GLASSES  
Mizuno M., Takahashi M., Tokuda Y, and Yoko T., XX International Congress on Glass, Japan, 16Sep-1Oct
- [35] EFFECT OF THE ORGANIC GROUPS ON THE FORMATION OF SILOXANE NETWORK THROUGH SOL-GEL MELTING METHOD  
Masai H., Takahashi M., Tokuda Y, and Yoko T., XX International Congress on Glass, Japan, 16Sep-1Oct
- [36] PREPARATION OF ORGANIC-INORGANIC HYBRID POLYSILOXANE LOW-MELTING GLASSES WITH HIGH TRANSPARENCY IN THE UV REGION  
Kuniyoshi M., Takahashi M., Tokuda Y and Yoko T, The American Ceramics Society Glass and Optical Materials Division Meeting incorporating the XIV International Symposium on Non-oxide glasses and Novel Optical Glasses, Cape Canaveral, USA, 7-12 November.
- [37] LOW-POWER DENSITY LASER FABRICATION OF MICROSTRUCTURES IN LOW-MELTING GLASS DOPED WITH RARE EARTH IONS AS AN IONIC HEATER  
Takahashi M, Saito M, Kakiuchida H, Tokuda Y and Yoko T, International conference on photoexcited and photoactivated processes, Lecce, Italy, 4-10 September
- [38] LOW-POWER DENSITY LASER FABRICATION OF MICROSTRUCTURES IN LOW-MELTING GLASS DOPED WITH RARE EARTH IONS AS AN IONIC HEATER  
Takahashi M, Saito M, Tokuda Y and Yoko T, The American Ceramics Society Glass and

Optical Materials Division Meeting incorporating the XIV International Symposium on Non-oxide glasses and Novel Optical Glasses, Cape Canaveral, USA, 7-12 November.

- [39] LOW-MELTING HYBRID SILOXANE GLASSES CONTAINING VERY SMALL AMOUNTS OF SILANOL AND ALKOXY GROUPS  
Masai H., Takahashi M., Tokuda Y and Yoko T, The American Ceramics Society Glass and Optical Materials Division Meeting incorporating the XIV International Symposium on Non-oxide glasses and Novel Optical Glasses, Cape Canaveral, USA, 7-12 November.
- [40] PREPARATION OF ORGANIC-INORGANIC HYBRID POLYSILOXANE LOW-MELTING GLASSES WITH HIGH TRANSPARENCY IN THE UV REGION  
Kuniyoshi M., Takahashi M., Tokuda Y and Yoko T, The American Ceramics Society Glass and Optical Materials Division Meeting incorporating the XIV International Symposium on Non-oxide glasses and Novel Optical Glasses, Cape Canaveral, USA, 7-12 November.
- [41] " $R_xSiO_{(4-x)/2}$ 系有機-無機ハイブリッドガラスの粘弾特性と構造", 垣内田洋, 高橋雅英, 正井博和, 徳田陽明, 横尾俊信, 第 51 回応用物理学関係連合講演会, p.985, 東京都, 八王子市, 2004 年 3 月 28 日
- [42] "シロキサン系有機-無機ハイブリッドガラスの軟化挙動", 垣内田洋, 高橋雅英, 徳田陽明, 横尾俊信, 第 65 回応用物理学学会学術講演会, p.791, 宮城県, 仙台市, 2004 年 9 月 1 日
- [43] "シロキサン系有機-無機ハイブリッドガラスの軟化挙動と構造", 垣内田洋, 高橋雅英, 徳田陽明, 横尾俊信, レオロジー討論会, pp.154-155, 青森県, 弘前市, 2004 年 9 月 22 日
- [44] "有機修飾ポリメタロキサンガラスの構造と軟化挙動", 垣内田洋, 高橋雅英, 徳田陽明, 正井博和, 水野めぐみ, 国吉稔, 横尾俊信, ガラス討論会, pp.22-23, 茨城県, つくば市, 2004 年 11 月 25 日
- [45] FORMATION OF ORGANIC-INORGANIC HYBRID LOW-MELTING GLASSES VIA ACID-BASE REACTION OF PHOSPHORIC ACID AND CHLOROSILANE, Mizuno M., Takahashi M., Tokuda Y. and Yoko T., 京都大学 COE「元素化学」国際シンポジウム, Uji, Kyoto, 9-10 January.
- [46] “無水酸塩基反応を用いた低融点有機-無機ハイブリッドガラスの構造と耐水性”、水野めぐみ、高橋雅英、徳田陽明、横尾俊信、日本セラミックス協会ガラス部会第 36 回ガラス部会夏季若手セミナー、富山、7 月 26 日～28 日
- [47] 無水酸塩基反応を用いた低温熔融性有機 - 無機ハイブリッドガラスの創製と耐水性の制御”、水野めぐみ、高橋雅英、徳田陽明、横尾俊信、第 45 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会（発表番号 F3）、つくば、茨城、11 月 25 日（木）～26 日（金）
- [48] Synthesis of Low-melting Polyphenylsiloxane Glasses Effect of Treatment of Precursor Gels with an  $Et_2O$ - $NaOH(aq.)$  treatment, Masai H., Takahashi M., Tokuda Y., and Yoko T. 第 9 回ケイ素化学協会シンポジウム 東京 28-29 October. (P-42)
- [49]  $Et_2O$ - $NaOH(aq.)$  2 相溶液処理によるフェニルポリシロキサン低融点ガラスの作製、Masai H., Takahashi M., Tokuda Y., and Yoko T. ガラスおよびフォトニクス材料討論

会 つくば 25-26 November. (D-1)

- [50] "OPTICAL CHARACTERISTICS OF ORGANIC-INORGANIC HYBRID MATERIAL DERIVED THROUGH NON-HYDROLYTIC REACTION AND PHOTO-POLYMERIZATION  
Kang Eun-Seok, Masahide Takahashi, Toshinobu Yoko, , The 105<sup>th</sup> annual meeting the American Ceramics Society, Boltimore, 15/April/2005.
- [51] "Preparation and NLO properties of dye-doped polysiloxane-based glass thick films"  
Bouزيد Mena, Masahide Takahashi, Megumi Mizuno, Yomei Tokuda, Toshinobu Yoko, , MC7: Functional Materials for the 21st Century, Edinburgh (UK), 6/July/2005.
- [52] "The Preparation of Organic-inorganic Hybrid Low-melting Glasses through the Non-aqueous Acid-base Reactions",  
Megumi Mizuno, Masahide Takahashi, Yomei Tokuda, Toshinobu Yoko, MC7: Functional Materials for the 21st Century, Edinburgh (UK), 6/July/2005.
- [53] "Formation of TiO<sub>2</sub> photonic structure through polymerization induced phase separation"  
Masahide Takahashi, Takahiro Maeda, Jianxi Yao, Yomei Tokuda, Toshinobu Yoko, MC7: Functional Materials for the 21st Century, Edinburgh (UK), 6/July/2005.
- [54] "Organic-inorganic hybrid materials prepared through non-aqueous acid-base reactions"  
Masahide Takahashi, Megumi Mizuno, Hiroshi Kakiuchida, Bouزيد Mena, Yomei Tokuda, Toshinobu Yoko, 13<sup>th</sup> international workshop on sol-gel science and technology(sol-gel2005) (LA, USA), 26/Sept/2005.
- [55] "Structure and chemical durability of organically-modified silicophosphate glasses synthesized via non-aqueous acid-base reaction",  
Megumi Mizuno, Masahide Takahashi, Yomei Tokuda, Toshinobu Yoko, 13<sup>th</sup> international workshop on sol-gel science and technology(sol-gel2005) (LA, USA), 26/Sept/2005.
- [56] "Preparation of organic-inorganic hybrid polysiloxane glasses by Sol Concentration Method",  
Minoru Kuniyoshi, Masahide Takahashi, Yomei Tokuda, Toshinobu Yoko, 13<sup>th</sup> international workshop on sol-gel science and technology(sol-gel2005) (LA, USA), 26/Sept/2005.
- [57] "optical characteristics of organic-inorganic hybrid material derived through non-hydrolytic reaction and photo-polymerization"  
Kang, Eun-Seok, Masahide Takahashi, Toshinobu Yoko, , 6th Pacificrim Conference on Ceramics and Glass Technology, Maui, Hawaii, USA, 16/Sept/2005.
- [58] "Metal Phosphate Low-Melting Glasses Prepared by Non-Aqueous Acid-Base Reaction"  
Bouزيد Mena, Masahide Takahashi, Yomei Tokuda, Toshinobu Yoko, , 6th Pacificrim Conference on Ceramics and Glass Technology, Maui, Hawaii, USA, 16/Sept/2005.
- [59] "Enhanced polycondensation reaction in phenyl-modified polysiloxane glass by diethyl etheraqueous NaOH immiscible two phase liquid treatment"  
Hirokazu Masai, Masahide Takahashi, Yomei Tokuda, Toshinobu Yoko, , 6th Pacificrim Conference on Ceramics and Glass Technology, Maui, Hawaii, USA, 16/Sept/2005.

## 出版物

- [1] 高橋雅英、横尾俊信、「低温溶融性を示す有機—無機ハイブリッドガラス材料」ナノハイブリッド材料の最新技術、CMC 出版、2005 年
- [2] 横尾俊信、高橋雅英、徳田陽明、正井博和、新居田治樹、「ゾルーゲル法による有機—無機ハイブリッド低融点ガラスの作製およびその構造・物性」、21 世紀の有機ケイ素化学-機能性物質科学の宝庫-、CMC 出版、2005 年
- [3] 横尾俊信、高橋雅英、徳田陽明、新居田治樹、「無水酸塩基反応法による有機—無機ハイブリッド低融点ガラスの合成と物性」、21 世紀の有機ケイ素化学-機能性物質科学の宝庫-、CMC 出版、2005 年

## 研究成果

ガラス中の欠陥構造の光活性を電子構造振動構造からアプローチすることを目的として研究を行った。具体的には、シリカあるいは Ge 含有シリカガラス中の Ge 関連欠陥の光活性の解明および光誘起屈折率変化の高効率化、光活性な有機官能基を有する有機修飾シロキサン材料の光加工、希土類イオン・有機色素の非輻射緩和による熱を利用したガラスの光加工を行った。それぞれについて成果を以下に列挙する。

(1) シリカあるいは Ge 含有シリカガラス中の Ge 関連欠陥の光活性の解明および光誘起屈折率変化の高効率化

活性な構造欠陥は  $\text{Ge}^{2+}$  種に由来すること、その光活性は欠陥近傍の構造変化の活性化エネルギーに大きく依存することを見いだした。Ge 局所構造を積極的に制御したガラス薄膜資料を作製し、大きなフォトリフレクティブ効果を有するガラス薄膜を開発した。紫外光レーザーによる光誘起屈折率変化は最大で  $10^{-3}$  以上であり、レーザー描画を用いた光導波回路の直接書き込みによるグレーティング素子を作製した。

(2) 光活性な有機官能基を有する有機修飾シロキサン材料の光加工

不飽和結合の光重合を用いることにより、シロキサン骨格を有するハイブリッド薄膜の光加工を行った。合成条件を適当に制御することにより、シロキサン主鎖の重合度と有機ポリマー部の重合度を独立に制御可能であり、光物性（熱光学効果、非線形光学効果）を広い範囲で調整可能であることを明らかにした。

(3) 希土類イオン・有機色素の非輻射緩和による熱を利用したガラスの光加工

低温溶解性のハイブリッド材料をホストとして用い、希土類イオンや有機色素などの吸収源を導入することにより低エネルギーのレーザー入射による光熱加工を行った。通常数百 mW 以上の入射パワーが必要であるが低温溶解性のホストを用いることにより数 mW の光源を用いても加工が可能であった。

以上の成果はガラス材料の光物性（屈折率、非線形光学特性）を光との相互作用を利用して積極的に制御しようという物である。光加工は空間選択性が高くサブミクロン領域での加工に適している。本研究では光情報処理の実現に向けて重要な材料群の構築を行ったと言える。

## 成果報告目次

- 研究成果報告 1
14

Sakoh, A., Takahashi, M., Yoko, T., Nishii, J., Nishiyama H., and Miyamoto, I., "Photochemical process of divalent germanium responsible for photorefractive index change in  $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$  glasses", *Optics Express*, 11(21), 2679-88 (2003)
- 研究成果報告 2
23

Takahashi, M., Ichii, K., Tokuda, Y., Uchino, T., Nishii, J., Fujiwara, T. and Yoko, T., "Photochemical reaction of  $\text{Ge}^{2+}$  in germanosilicate glasses under intense near-UV laser excitation", *J. Appl. Phys.*, 92, 3442-3446 (2002).
- 研究成果報告 3
29

Uchino T, Takahashi M, Ichii K, Yoko T: "Microscopic model of photoinduced and pressure-induced UV spectral changes in germanosilicate glass", *Phys Rev B* 65 (17), 122021-4, (2002).
- 研究成果報告 4
32

Takahashi, M., Uchino, T. and Yoko, T., "Correlation between macro- and micro-structural changes in  $\text{Ge}:\text{SiO}_2$  and  $\text{SiO}_2$  glasses under intense uv irradiations", *J. Am. Ceram. Soc.* 85(5), 1089-92 (2002).
- 研究成果報告 5
36

高橋雅英、新居田治樹、横尾俊信、「無水酸－塩基反応を用いた有機無機ハイブリッドガラスの作製」ニューガラス, 2002 年, 8 ページ.
- 研究成果報告 6
43

Niida, H, Takahashi, M, Uchino, T, Yoko, T, "Preparation and structure of organic-inorganic hybrid precursors for new type low-melting glasses", *J. Non-Cryst. Solids*, 306, 292-299 (2002).
- 研究成果報告 7
51

Niida, H, Tokuda, Y., Takahashi, M, Uchino, T, Yoko, T, "Structure of organic-inorganic hybrid low-melting glasses from  $^{29}\text{Si}$  NMR and ab initio molecular orbital calculations", *J. Non-Cryst. Solids*, 311, 145-153 (2002).
- 研究成果報告 8
60

Niida, H, Takahashi, M, Uchino, T, Yoko, T, "Spontaneous reduction of europium ions below 250°C in organic-inorganic hybrid low-melting phosphite glasses", *J. Mater. Res. (Communications)*, 18, 1-3 (2002).
- 研究成果報告 9
63

Takahashi, M., Sakoh, A., Ichii, K., Tokuda, T., Yoko, T. and, Nishii, J., "Photosensitive  $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$  films for ultraviolet laser writing of channel waveguides and Bragg gratings", *Appl. Opt.*, 42(42), 4594-98 (2003).
- 研究成果報告 10
68

Niida, H, Takahashi, M, Uchino, T, Yoko, T, "Preparation and structure of organic-inorganic hybrid low-melting phosphite glasses from phosphonic acid  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ", *J. Mater. Res.*, 1081-1086 (2003)
- 研究成果報告 11
74

Takahashi, M, Niida, H, Tokuda, Y, Yoko, T, " Organic-inorganic hybrid phosphite low-melting glasses for photonics application", *J, Non-Cryst. Solids*, 326&327, 524-528

(2003).

- 研究成果報告 12 79  
Masai H., Takahashi M., Tokuda Y., and Yoko T., Gel-melting method for preparation of organically-modified siloxane low-melting glasses, *J. Mat. Res.* 20[5], 1234-1241 (2005).
- 研究成果報告 13 87  
Miyabe D, Takahashi M, Tokuda T., Yoko T., Uchino T., "Structure and formation of six-fold coordinated silicon in phosphosilicate glasses", *Phys. Rev. B* 71 (2005) 172202-1~4.